



REC'D 16 NOV 2004

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 10 AOUT 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 0 H / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE <b>8 AOUT 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>0309768</b> <b>- 8 AOUT 2003</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> CABINET JOLLY 54, Rue de Clichy 75009 PARIS	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) 37 246/1510/JPJ/DM			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Catalyseur d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage d'hydrocarbures et sa préparation.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		TOTAL FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	24, Cours Michelet	
	Code postal et ville	19 28 00 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

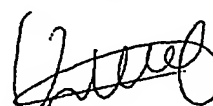

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2

**BR2**

REMISSÉ DES FICHES  
DATE **09 AOÛT 2003**  
LIEU **75 INPI PARIS**  
N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI  
**0309768**

08 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		CABINET JOLLY	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	54, Rue de Clichy	
	Code postal et ville	75 010 19 PARIS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 	
 <b>Jean-Pierre JOLLY</b> C.P.I N° 92.1122			

## **CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT ET/OU D'HYDROCRAQUAGE D'HYDROCARBURES ET SA PREPARATION.**

La présente invention concerne un catalyseur d'hydroconversion, son mode de préparation et l'utilisation de ce catalyseur dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage d'hydrocarbures, notamment ceux issus de coupes pétrolières de point d'ébullition compris de préférence entre 40 et 560°C.

Actuellement, la demande en composés hydrocarbonés désulfurés, déazotés et déaromatisés, s'accroît et de nombreuses études sont menées en vue de développer des catalyseurs de plus en plus efficaces vis-à-vis de la purification des hydrocarbures. Cependant, ces nouveaux catalyseurs sont beaucoup plus coûteux et ne sont accessibles qu'auprès d'un nombre limité de producteurs. En outre, dès la première régénération de ces catalyseurs ils présentent une activité bien inférieure à leur activité initiale à l'état neuf dans les mêmes conditions opératoires. Seul, un traitement supplémentaire de réjuvenation spécifique permet parfois de retrouver cette activité initiale et donc d'atteindre des teneurs en soufre inférieures à 10 ppm.

Aujourd'hui, de nombreux catalyseurs dits « classiques », à base de supports en oxyde(s) réfractaire(s) et contenant des combinaisons de métaux des groupes VI et VIII sont utilisés en raffinerie à l'état neuf ou régénéré soit en hydrotraitement, soit en hydrocraquage. S'il s'avère impossible d'augmenter notablement leur activité en désulfuration et/ou en déazotation, ces catalyseurs devront être récupérés, stockés ou détruits, lorsque les spécifications imposées aux carburants deviendront si restrictives qu'il ne sera plus possible de les utiliser. Ce stockage ou cette élimination de solides pourrait en outre être soumis à des contraintes environnementales et de sécurité et engendrer des surcoûts important pour les raffineurs.

La Demanderesse a donc envisagé de rendre plus efficaces les catalyseurs à base d'oxyde(s) réfractaire(s) et de métaux des groupes VI et VIII, en les modifiant par des moyens nouveaux, pour leur conférer des activités en désulfuration et en déazotation au moins équivalentes à celles des meilleurs catalyseurs du marché, et surtout supérieures à leur propre activité après régénération.

Tous les catalyseurs d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage sont nécessairement sulfurés avant d'être utilisés. Cette sulfuration peut être

faite soit in-situ dans le réacteur d'hydrotraitement, soit ex-situ au moyen d'hydrogène sulfuré, de mercaptans, de sulfures, de polysulfures et/ou de soufre, ces composés étant introduits seuls, en mélange avec un solvant ou en même temps que la charge. Certains de ces catalyseurs sont modifiés avant sulfuration, cette modification consistant à traiter ces catalyseurs par des composés chélatants, complexants ou sulfurants. Il est ainsi connu de modifier ces catalyseurs au moyen d'acides de type thioglycolique ou encore de thioalcools, de composés thioacétoniques et de thiodiazoles ou encore de thiocyanates tels que proposés notamment par les brevets suivants : EP 289211, EP 300629, EP 338788, EP 357295, EP 456592, EP 478365 et EP 506206. D'autres catalyseurs ont été modifiés par traitement au moyen de composés organiques alcool-acides (EP 482817), de mono- di- ou polyalcools éventuellement étherifiés (EP 601722, US 3954673, US 4012340, WO 01/76741), de composés de types urée, polyamines, EDTA, hydrazine et autres composés azotés (EP 181035, EP 335754, EP 1043069, WO 01/76741, US 3954673 et US 4012340).

Toutes ces modifications visent à améliorer l'efficacité des catalyseurs en hydrotraitement, plus particulièrement en désulfuration. Cependant ces modifications ne permettent pas toujours d'atteindre les teneurs en soufre requises par les spécifications attendues en Europe à l'horizon 2005 dans les distillats moyens issus de la distillation directe ou de coupes raffinées, utilisés comme composants des carburants Diesel.

Dans certains pays comme la Suède, les Etats Unis, notamment en Californie, la teneur en soufre total des gazoles est déjà limitée à 0,005 % en poids et cette limitation pourrait se généraliser à terme dans les pays de l'O.C.D.E. Pour l'Europe, cet objectif de 0,005 % en poids de soufre total devrait être atteint en 2005, mais on parle déjà de 0,001% pour l'horizon 2010.

Dans ce but, la Demanderesse a conçu un nouveau type de catalyseur d'hydrotraitement à base d'oxydes réfractaires et de métaux des groupes VI et VIII de la classification périodique, dont les performances sont améliorées en désulfuration et/ou en déazotation.

La présente invention a donc pour premier objet un catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures, comprenant un support d'oxyde(s)

réfractaire(s), au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI de la Classification Périodique, caractérisé en ce qu'il comprend un composé organique comprenant au moins un groupement oxime.

On entend par groupement oxime un groupement choisi parmi les groupements oximes et éthers d'oximes selon la norme IUPAC, de formule :



avec  $R_1$  choisi parmi l'hydrogène, les groupements alkyle, allyle, aryle, alkylène ou cycliques, et leurs combinaisons, ces groupements pouvant être substitués par au moins un groupement donneur d'électrons.

Par doublets électroniques donneurs, on entendra ci-après des doublets qui peuvent être à l'origine de liaisons covalentes, datives, coordinatives avec les métaux de transition présents sur le support.

En effet, la Demanderesse a établi que la présence sur le catalyseur d'un composé organique comprenant au moins un groupement oxime permet, après sulfuration du catalyseur, d'atteindre des teneurs en soufre identiques dans les hydrocarbures avec une température de réaction de désulfuration inférieure d'au moins 5 à 25°C, toutes autres conditions opératoires de procédé - pression, quantité d'hydrogène et vitesse spatiale horaire (v/v/h) - étant identiques par ailleurs. Un tel gain d'activité permet d'envisager l'obtention de teneurs en soufre bien inférieures à 50 ppm et même inférieures à 10 ppm dans les hydrocarbures traités, en faisant varier ces mêmes conditions opératoires.

Pour obtenir le composé organique selon l'invention, il est possible de faire réagir une amine de formule (II) ci-après



dans laquelle  $R_2$  est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les groupements alkyle, allyle, aryle, alkylène ou cycliques, et leurs combinaisons, ces groupements pouvant être substitués par des groupements donneurs d'électrons, avec un dérivé organique oxygéné de formule (III) ci-après



5 avec R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> choisis, identiques ou différents, parmi l'hydrogène pour seulement l'un d'entre eux, les groupements hydrocarbonés linéaires, ramifiés ou cycliques de type alkyle, aryle, allyle et alkylène et leurs combinaisons, éventuellement substitués par des groupements donneurs d'électrons.

10 Dans un mode de mise en oeuvre préféré, l'amine de formule (II) est une hydroxylamine et le composé de formule (III) est choisi parmi les composés carbonylés du groupe constitué par les cétones et les aldéhydes.

15 On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant un composé organique issu d'une synthèse selon les réactions décrites dans la seconde édition de ORGANIC CHEMISTRY de Francis A. Carey, p.698 et 712, et dans Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanisms and Structure, de Jerry March (troisième édition).

20 Dans le cadre de la présente invention, le composé organique comprenant ce groupement oxime comprend une chaîne carbonée principale comprenant de 1 à 40 atomes de carbone, linéaire, branchée, ou en tout ou partie cyclisée, éventuellement interrompue par des hétéroatomes de soufre, d'azote ou d'oxygène, un ou plusieurs groupements oxime, les atomes de carbone pouvant être substitués par l'hydrogène, par des groupements alkyle, aryle, allyle, alkylène et leurs  
25 combinaisons, par au moins un groupement oxime et/ou au moins un groupement hydroxylé, sulfuré, polysulfuré, un groupement thiol, thioacide, thioéther et thioester, un groupement sulfone et sulfoxyde, un groupement amine, amide et imine, des groupements caronyl, carboxylique, éther et ester, des groupements cétone et aldéhyde, des  
30 groupements nitrés, des phosphines et tout autre groupement présentant des doublets électoniques donneurs.

Dans une forme de mise en oeuvre préférée, le composé organique utilisé dans le cadre de l'invention comprend un seul groupement oxime.

35 Un tel composé avec un unique groupe oxime, ou monooxime, peut être choisi parmi les alkyloximes, les alkylèneoximes, les allyloximes, les aryloximes et leurs combinaisons, les alcanoneoximes,

les cycloalkyl oximes, les alcanaloximes et les benzaldéhyde oximes, substitués ou non par des groupements alkyle, aryle, arylalkyle et alkylaryle.

Dans un premier type de composé monooxime, le composé organique est choisi dans le groupe constitué par le 2-octanone oxime, le 3-heptanone oxime, le tricosanone oxime, l'heptanone oxime, le phényldodécanone oxime, le 1,3-diphénylacétone oxime, le benzophénone oxime, le 2-phénylcyclohexanone oxime, le fluorénone oxime, le diméthylbenzaldéhyde oxime, le benzaldoxime, l'acétophénone oxime, le méthylphénanthryl oxime, le 2 méthylbenzaldéhyde oxime, le cyclooctanone oxime, le 2-phénylcyclohexanone oxime, le cyclohexanone oxime, l'o-éthylhexanone oxime, l'isobutyraldéhyde oxime et l'acétone oxime.

Dans un deuxième type de composé organique selon l'invention, le composé organique comprend un groupement oxime et au moins un deuxième groupement présentant des doublets électoniques donneurs.

Si ce composé organique comprend au moins deux groupements oximes, le composé organique est choisi parmi la glyoxime, les monoalkylglyoximes, les dioximes et les polyoximes comprenant des groupements alkyle, aryle, alkylaryle et arylalkyle. Parmi ces composés, les composés dioximes sont choisis de préférence parmi le glyoxime, les monoalkyle et dialkyle oximes à chaînes carbonées comprenant de 1 à 10 atomes de carbone supportant de l'hydrogène et des groupements alkyle, aryle, alkylaryle et arylalkyle. Le dioxime préféré est le diméthylglyoxime.

Si le deuxième groupement donneur de doublet électronique n'est pas un groupement oxime, il peut être choisi parmi les groupements hydroxylés, sulfurés, polysulfurés, des groupements thiols, thioacides, thioéthers et thioesters, des groupements sulfones et sulfoxydes, des groupements amines, amides et imines, des groupements carbonylés, carboxyliques, éthers et esters, des groupements cétones et aldéhydes, des groupements nitrés, des phosphines et tout autre groupement présentant des doublets électoniques donneurs.

Plus particulièrement, le composé organique est choisi parmi les mercaptoalcane oximes, les alcoxybenzaldéhyde oximes, les alcoxyarylbenzaldéhyde oximes, les nitrobenzaldéhyde oximes et les alcoxybenzaldéhyde oximes, les hydroxybenzaldéhyde oximes, les



alcoxybenzophénone oximes, les carboxaldéhyde oximes substitués, les nitroarylalcanone oximes, les aminobenzaldéhyde oximes, les benzamide oximes, les acétyl oximes substitués, les acétyl-furan, -théophène et -pyridine oximes, les hydroxyalcanal oximes, les amidooximes, les acétophénones oximes, les oxime hydrazones, les polyalcanol oximes, ces groupements étant éventuellement substitués pas des groupement alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, pyridinyle, thiophényle et furanyle, sulfurés, alcoxylés, aminés, cyanurés, nitrés et hydroxylés.

De préférence, le composé comprend un groupement oxime et au moins un deuxième groupement présentant des doublets électroniques donneurs, sera choisi parmi le d-galactose oxime, le benzamide oxime, le benzyl oxime hydrazone, le benzoïchydrazide oxime, l'éthyl-2-oxobutyrate-2-oxime, le 2,3 butanedione monooxime, l'isatine-3-oxime, l'éthyl(hydro-xyimino)cianoacétate, le di-2-pyridyl-cétone oxime, l'hydroxypentanal oxime, 4-pyriylamidooxime, le nitrobenzaldéhyde oxime, le méthoxybenzophénone oxime, l'hydroxybenzaldéhyde oxime, le diméthylaminobenzaldéhyde oxime, le 2-acétylpyridine oxime, le 4-hexadécyloxybenzaldéhyde oxime, le méthylthioacétaloxime, le diméthoxy- nitrobenzaldéhyde oxime, le méthoxyacétophénone oxime, le méthylbenzamide oxime, le thiophèncarboxaldéhyde oxime, l'acétylthiophène oxime, l'aminobenzo-phénone oxime, l'acétyl(méthyl)thiophène oxime, 2-(4-méthoxy-phényl)glyoxal-1 oxime, le 1-mercapto-propane-2-oxime, l'aminophényl-éthane oxime, l'(octyloxyphényl)phénylméthanone, l'acétylfurane oxime, l'acétonaphtoquinone oxime, le 4-méthoxy-3-nitrobenzaldéhyde oxime, l'éthoxybenzaldéhyde oxime, le méthoxybenzaldéhyde oxime, le 2-(4-méthoxyphényl)glyoxal 1-oxime, le 1-mercapto-propan-2-one oxime, le 1-(3-nitrophényl) éthanone oxime, le phénanthrène quinone-9-oxime, l'o-(4-nitrophényl)acétone oxime, les 2(3 ou 4) pyridinaldoxime.

De préférence, le catalyseur est un catalyseur constitué d'un support d'oxyde réfractaire, alumine, silice et/ou silice alumine contenant de 2 à 10 % en poids d'un métal du groupe VIII, de préférence du nickel et/ou du cobalt, et de 2 à 10% en poids d'un métal du groupe VI, de préférence du molybdène.

Le catalyseur selon l'invention peut contenir au moins 0,001 mole du composé organique comprenant au moins un groupement oxime. De

préférence, il contient de 0,001 mole à 10 moles du dit composé par mole de métaux des groupes VI et VIII.

Un deuxième objet de l'invention est un procédé de préparation du catalyseur d'hydrotraitement défini ci-dessus, caractérisé en ce que le composé organique comprenant au moins un groupement oxime, d'origine commerciale ou obtenu par synthèse, dilué dans un solvant, de préférence dans un mélange d'hydrocarbures, est mis en contact avec le catalyseur comprenant un support d'oxyde(s) réfractaire(s) au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI, c'est-à-dire avec un catalyseur classique commercial.

Dans un mode particulier de l'invention, le composé organique comprenant au moins un groupement oxime résulte de la réaction d'un composé carbonylé de formule (III) contenu ou non dans les hydrocarbures à traiter, avec une amine de formule (II), en maintenant le mélange à une température comprise entre la température ambiante et 100 °C, sous une pression égale ou supérieure à la pression atmosphérique.

Dans une première variante du procédé, le composé organique est préparé in-situ dans le réacteur d'hydroconversion, dans les hydrocarbures à traiter. Par exemple, on introduit l'hydroxylamine dans un mélange d'hydrocarbures contenant naturellement des composés carbonylés ou dans lequel on a dilué des composés carbonylés synthétiques, avant de mettre ce mélange en contact avec le catalyseur.

Dans une deuxième variante, le composé organique est préparé ex-situ par rapport au réacteur d'hydroconversion, puis déposé ou imprégné sur le catalyseur, ce dépôt ou cette imprégnation pouvant avoir lieu dans le réacteur ou à l'extérieur de celui-ci.

Bien entendu, toute variante de ce procédé accessible à l'homme du métier entre dans le cadre de la présente invention.

Un troisième objet de l'invention est l'utilisation du catalyseur selon l'invention dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage d'hydrocarbures, après sulfuration in-situ ou ex-situ de celui-ci au moyen d'au moins un composé choisi parmi l'hydrogène sulfuré, le soufre, le CS<sub>2</sub>, les mercaptans, les sulfures et/ou polysulfures, d'autres composés hydrocarbonés de point d'ébullition inférieur à 400°C et d'autres composés à effet sulfurant, ce composé

pouvant être introduit sous forme de gaz ou sous forme diluée dans un solvant, parfois même comme additif de la charge à hydrotraiter.

Les exemples donnés dans la suite de la présente description visant à illustrer et non à limiter l'invention.

#### EXEMPLE I

Dans le présent exemple, on décrit un mode de préparation du catalyseur selon l'invention, ce catalyseur étant ensuite mis en oeuvre dans l'exemple suivant.

On part d'un catalyseur commercial (catalyseur commercialisé par la Société AKZO NOBEL sous la référence K 756), constitué d'une combinaison à 3% en poids de cobalt et à 10% en poids de molybdène supporté sur alumine, disponible sur le marché et utilisé communément par les raffineurs dans les unités d'hydrodésulfuration, destiné à être imprégné par la méthode dite à sec par la diméthylglyoxime ou DMG.

Les grains du catalyseur A sont séchés à 150°C pendant 4 heures dans un four à moufle.

Parallèlement, on prépare dans un réacteur une solution dans du méthanol contenant 50g/l de DMG. Le méthanol est chauffé à 50°C sous agitation continue. Le DMG est alors introduit, et l'agitation est maintenue quelques minutes jusqu'à dissolution complète.

On place alors 100g du catalyseur A séché dans un erlenmeyer de 2000 ml, puis 80 ml de la solution de DMG dans le méthanol sont versés sur le catalyseur ; il faut que le volume de la solution excède légèrement le volume poreux du catalyseur. Enfin, le mélange ainsi obtenu contenu dans l'erlenmeyer est agité vigoureusement pour assurer une imprégnation homogène de tous les grains du catalyseur A. On laisse le mélange reposer pour maturation pendant trois heures sans agitation. Le catalyseur C<sub>i</sub> ainsi formé est filtré, puis disposé dans un four tubulaire avec circulation d'azote, pour y être séché à 80°C pendant 15 heures.

Une fois secs, les catalyseur A et C<sub>i</sub> sont chargés chacun dans un réacteur d'hydrotraitement, puis sulfurés par un gazole additivé à 2% en poids de diméthylsulfure ou DMDS selon une procédure recommandée par le fabricant du catalyseur A.

### EXEMPLE II

Dans le présent exemple, on compare les activités des catalyseurs  $C_i$  et A avec celles d'un catalyseur B du marché (catalyseur commercialisé par la Société AKZO NOBEL sous la référence K 757), après sulfuration selon la procédure recommandée par le fabricant, qui permettent d'atteindre des teneurs en soufre après hydrotraitement inférieures à 10 ppm.

On appelle catalyseur B, un catalyseur Co/Mo sur alumine de dernière génération actuellement le plus performant du marché.

Après une phase de stabilisation des catalyseurs par passage de gazole pur, on introduit un mélange comprenant 75 % en poids de gazole et 25% en poids d'une coupe hydrocarbonée 220-350°C, issue de craquage catalytique, usuellement appelé LCO (Light Cycle Oil). Les caractéristiques de cette charge sont données dans le Tableau I ci-après.

#### TABLEAU I

Type de charge	Mélange 25% LCO-75% GO
Soufre (ppm)	14447
Densité à 15°C (g/ml)	0,8684
Mono-aromatiques (% en poids)	18,7
Di-aromatiques (% en poids)	14,8
Tri-aromatiques (% en poids)	2,8
Total Aromatiques (% en poids)	36,3
Azote (ppm)	228
Distillation selon la norme ASTM D86 (°C)	
Point initial	203
5 vol%	230
10 vol%	244
20 vol%	257
30 vol%	268
40 vol%	278
50 vol%	289
60 vol%	301
70 vol%	314
80 vol%	329
90 vol%	347
95 vol%	359
Point final	363

On réalise la réaction d'hydrotraitement sous une pression de  $27.10^5$  Pa (27 bars) un rapport hydrogène /hydrocarbures ( $H_2/HC$ ) de 130Nl/l avec une vitesse spatiale horaire ( $v/v/h$ ) de  $1h^{-1}$ .

Pour comparer les activités en désulfuration et en déazotation, on ajuste la température de réaction de manière à atteindre soit 98% de désulfuration, soit 50% de déazotation de la charge. Plus cette température pour un catalyseur donné est basse par rapport à la température correspondante pour le catalyseur de référence A, plus ce catalyseur est actif en désulfuration ou en déazotation.

Pour le catalyseur de référence A, les températures référencées  $T_{HDS}$  et  $T_{HDN}$ , respectivement, pour l'hydrodésulfuration et la déazotation, correspondent aux températures requises pour atteindre 98% de désulfuration et 50% de déazotation

Le catalyseur  $C_i$  est préparé comme décrit dans l'Exemple I. Le catalyseur  $C'_i$  a été préparé dans un pilote CATATEST de 100 ml, dans lequel on a fait circuler une solution de DMG à 50 g/l dans du méthanol à une vitesse spatiale horaire de  $4 h^{-1}$ , sous pression atmosphérique et à température ambiante, puis l'ensemble a été maintenu à maturer pendant 2 heures.

TABLEAU II

Catalyseur	A	$C_i$	$C'_i$	B
HDN	$T_{HDN}$	- 40 °C	- 35 °C	- 25 °C
HDS	$T_{HDS}$	- 23 °C	- 21 °C	- 22 °C

On constate que les catalyseurs  $C_i$  et  $C'_i$  conformes à l'invention ont une activité en HDS et en HDN bien supérieure à celle du catalyseur A classique. De plus, comparé au meilleur catalyseur du marché, les catalyseurs  $C_i$  et  $C'_i$  ont une activité en HDS équivalente à celle du catalyseur commercial B. On note, en outre, que  $C_i$  et  $C'_i$  ont une activité en HDN bien supérieure, ce qui peut être une garantie de stabilité du catalyseur dans le temps, l'azote étant en effet un facteur de désactivation des catalyseurs d'hydrotraitement.

## REVENDECATIONS

1. Catalyseur d'hydroconversion d'hydrocarbures, comprenant un support à base d'au moins un oxyde réfractaire au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI de la Classification Périodique, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé organique comprenant au moins un groupement oxime de formule :



avec  $R_1$  choisi parmi l'hydrogène, les groupements alkyle, allyl, aryl, alkylène ou cycliques, et leurs combinaisons, ces groupements étant éventuellement substitués par au moins un groupement donneur d'électrons.

2. Catalyseur caractérisé en ce que le composé organique résulte de la réaction d'une amine de formule (II) ci-après



dans laquelle  $R_2$  est choisi parmi l'atome d'hydrogène, les groupements alkyle, allyle, aryle, alkylène ou cycliques, et leurs combinaisons, ces groupements pouvant être substitués par des groupements donneurs d'électrons, avec un dérivé organique oxygéné de formule (III) ci-après



avec  $R_3$  et  $R_4$  choisis identiques ou différents parmi l'hydrogène, pour seulement l'un d'entre eux, les groupements hydrocarbonés linéaires, ramifiés ou cycliques, de type alkyle, aryle, allyle et alkylène et leurs combinaisons, éventuellement substitués par des groupements donneurs d'électrons.

3. Catalyseur selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'amine est une hydroxylamine.

4. Catalyseur selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé de formule (III) est choisi parmi les composés carbonylés présents dans un hydrocarbure issu de la distillation d'un pétrole brut ou un composé carbonylé du groupe constitué par les cétones et aldéhydes.

5. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le dit composé organique comprend une chaîne carbonée

principale comprenant de 1 à 40 atomes de carbone, linéaire, ramifiée, en tout ou partie cyclisée, éventuellement interrompue par des hétéroatomes de soufre, d'azote ou d'oxygène, les atomes de carbone pouvant être substitués par l'hydrogène, des groupes alkyle, aryle, au moins un groupement oxime et éventuellement d'autres groupements oxime, et/ou au moins groupement hydroxylé, sulfuré, polysulfuré, un groupement thiol, thioacide, thioéther et thioester, des groupements sulfone et sulfoxyde, des groupements amine, amide et imine, des groupements carboxyliques, éther et ester, des groupements cétone et aldéhyde, des groupements nitrés, des phosphines et tout autre groupement présentant des doublets électoniques donneurs.

6. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé organique comprend un seul groupement oxime.

7. Catalyseur selon la revendication 6, caractérisé en ce que le composé organique est choisi parmi les alkyloximes, les alkylèneoximes, les allyloximes, les aryloximes et leurs combinaisons, les alcanoneoximes, les cycloalkyl oximes, les alcanaloximes et les benzaldéhydes oximes substitués ou non par des groupements alkyle, aryle, arylalkyle et alkylaryle.

8. Catalyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé organique est choisi dans le groupe constitué par le 2-octanone oxime, le 3-heptanone oxime, le tricosanone oxime, l'heptanone oxime, le phényldodécanone oxime, le 1,3-diphénylacétone oxime, le benzophénone oxime, le 2-phénylcyclohexanone oxime, le fluorénone oxime, le diméthylbenzaldéhyde oxime, le benzaldoxime, l'acétophénone oxime, le méthylphénanthryl oxime, le 2 méthylbenzaldéhyde oxime, le cyclooctanone oxime, le 2-phénylcyclohexanone oxime, l'o-éthylhexanone oxime, l'isobutyraldéhyde oxime et l'acétone oxime.

9. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le composé organique comprend un groupement oxime et au moins un deuxième groupement présentant des doublets électoniques donneurs.

10. Catalyseur selon la revendication 9, caractérisé en ce que le dit composé organique comprend au moins deux groupements oximes.

11. Catalyseur selon la revendication 10, caractérisé en ce que le dit composé organique est choisi parmi les dioximes et polyoximes comprenant des groupements alkyle, aryle, alkylaryle et arylalkyle.

12. Catalyseur selon la revendication 11, caractérisé en ce que le dit composé organique est choisi parmi la glyoxime, les monoalkylglyoximes, les dialkyloximes et les polyoximes à chaînes carbonées comprenant de 1 à 10 atomes de carbone supportant de l'hydrogène et des groupements alkyle, aryle, alkylaryle et arylalkyle.

13. Catalyseur selon la revendication 12, caractérisé en ce que le dit composé est du diméthylglyoxime.

14. Catalyseur selon la revendication 9, caractérisé en ce que le deuxième groupement présentant un doublet électronique donneur est choisi parmi les groupements hydroxylés, sulfurés, polysulfurés, les groupements thiol, thioacide, thioéther et thioester, les groupements sulfone et sulfoxyde, les groupements amine, amide et imine, les groupements carboxyliques, carbonylés, éthers et esters, les groupements cétones et aldéhydes, les groupements nitrés, les phosphines.

15. Catalyseur selon la revendication 14, caractérisé en ce que le composé organique est choisi parmi les mercaptoalcane oximes, les alcoxybenzaldéhyde oximes, les alkoxyarylbenzaldéhyde oximes, les nitrobenzaldéhyde oximes et les alcoxybenzaldéhyde oximes, les hydroxybenzaldéhyde oximes, les alcoxybenzophénone oximes, les carboxaldéhyde oximes substitués, les nitroarylcane oximes, les aminobenzaldéhyde oximes, les benzamide oximes, les acétyl oximes substitués, les acétyl-furan, -thiophène et -pyridine oximes, les hydroxyalcanal oximes, les amidooxime, les acétophénone oximes, les oximes hydrazones, les polyalcanol oximes, ces groupements étant éventuellement substitués par des groupements alkyle, aryle, arylalkyle, alkylaryle, pyridinyle, thiophényle et furanyle, sulfurés, alcoxylés, aminés, cyanurés, nitrés et hydroxylés.

16. catalyseur selon la revendication 15, caractérisé en ce que le composé est choisi parmi le d-galactose oxime, le benzamide oxime, le benzyl oxime hydrazone, le benzoïchydrazide oxime, l'éthyl-2-oxobutyrate-2-oxime, l'isatine-3-oxime, l'éthyl(hydroxyimino)cynoacétate, le di-2-pyridylkéto oxime, le benzamide oxime, l'hydroxypentanal oxime, 4-pyridylamidooxime, le nitrobenzaldéhyde



oxime, le méthoxybenzophénone oxime, l'hydroxybenzaldéhyde oxime, le diméthylaminobenzaldéhyde oxime, le 2-acétylpyridine oxime, le 4-hexadécyloxybenzaldéhyde oxime, le méthylthioacétaloxime, le diméthoxy-nitrobenzaldéhyde oxime, le méthoxyacétophénone oxime, le méthylbenzamide oxime, le thiophèncarboxaldéhyde oxime, l'acétylthiophène oxime, l'aminobenzophénone oxime, l'acétyl(méthyl)thiophène oxime, 2-(4-méthoxyphényl)glyoxal-1 oxime, le 1-mercapto-propane-2-oxime, l'aminophényléthane oxime, l'(octyloxyphényl)phényl-méthanone, l'acétylfurane oxime, l'acétonaphtoquinone oxime, le 4-méthoxy-3-nitrobenzaldéhyde oxime, l'éthoxybenzaldéhyde oxime, le méthoxybenzaldéhyde oxime, le 2-(4-méthoxyphényl)glyoxal 1-oxime, le 1-mercapto-propan-2-one oxime, le 1-(3-nitrophényl) éthanone oxime, le phénanthrène quinone-9-oxime, l'o-(4-nitrophényl)acétone oxime, l'isatine-3-oxime.

17. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 0,001 mole du dit composé organique par mole de métaux des groupes VI et VIII.

18. Catalyseur selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,001 à 10 moles du dit composé organique.

19. Procédé de préparation du catalyseur selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que ledit composé organique, dilué dans un solvant, de préférence dans un mélange d'hydrocarbures, est mis en contact avec le catalyseur comprenant un support à base d'au moins un oxyde réfractaire, au moins un métal du groupe VIII et au moins un métal du groupe VI.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit composé organique est un composé de synthèse, obtenu par réaction d'un composé carbonylé de formule (III), contenu ou non dans les hydrocarbures à traiter, avec une amine de formule (II), en maintenant le mélange à une température comprise entre la température ambiante et 100 °C, sous une pression au moins égale à la pression atmosphérique.

21. Procédé selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisé en ce que ledit composé organique est préparé in-situ dans le réacteur d'hydroconversion, dans les hydrocarbures à traiter.

22. Procédé selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisé en ce que le composé organique est préparé ex-situ puis déposé ou imprégné sur le catalyseur.

5 23. Utilisation du catalyseur selon les revendications 1 à 18, dans un procédé d'hydrotraitement et/ou d'hydrocraquage d'hydrocarbures après sulfuration in-situ ou ex-situ de celui-ci au moyen d'au moins un  
10 composé soufré choisi parmi l'hydrogène sulfuré, le soufre, le CS<sub>2</sub>, les mercaptans, les sulfures et/ou polysulfures, les composés hydrocarbonés à point d'ébullition inférieur à 400°C ou autres composés à effet sulfurant, ce composé étant introduit sous forme du gaz ou sous forme diluée dans un solvant, ou comme additif de la charge à convertir.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		37246/1510/JPJ/CHS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03-09768
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Catalyseur d'hydrotraitement et /ou d'hydrocraquage d'hydrocarbures et sa préparation.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : LA SOCIETE ANONYME DITE : TOTALFINAEL FRANCE Tour TOTAL 24, Cours Michelet 92 800 PUTEAUX		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	CHOLLEY
	Prénoms	Thierry
Adresse	Rue	Rue du Coq 146
	Code postal et ville	B 1 1 1 8 1 0 BRUXELLES - BELGIQUE -
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	DATH
	Prénoms	Jean-Pierre
Adresse	Rue	Rue d'Ath, 53
	Code postal et ville	B 7 1 9 1 7 1 0 BELOEIL HAINAUT - BELGIQUE -
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) <del>DU(S) DEMANDEUR(S)</del> DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  LE 16 OCTOBRE 2003  Jean-Pierre JOLLY N° 92.1122		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Il y a droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT/FR2004/002085

